

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 708 290

②1 N° d'enregistrement national : **93 09244**

⑤1 Int Cl⁶ : C 23 C 28/00 , 14/14 , 16/14 , 2/26 , C 25 D 5/48
//B 05 D 3/00

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

A1

②2 Date de dépôt : 27.07.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 03.02.95 Bulletin 95/05.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite: SOLLAC — FR.

⑦2 Inventeur(s) : Choquet Patrick, Guesdon Philippe, Le
Duc Hiep et Gautier Jean-Jacques.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Lavoix.

⑤4 Traitement de surface d'une tôle d'acier galvanisée à chaud avant sa mise en peinture.

⑤7 Selon ce traitement de surface on dépose sous vide
sur au moins une face de la tôle, une couche mince de
zinc, d'épaisseur inférieure ou égale à 1 µm, soit par voie
physique, notamment par évaporation sous vide de zinc
par chauffage, soit par un autre procédé tel que la pulvéri-
sation sous vide. Avant le dépôt de zinc sous vide, la sur-
face de la tôle peut avantageusement être soumise à un
prénettoyage ionique, par insufflation d'ions d'un gaz neu-
tre. Ce procédé améliore notablement l'aspect esthétique
des tôles galvanisées à chaud après peinture, ce qui dimi-
nue considérablement la mise au rebut des tôles défec-
tueuses.

FR 2 708 290 - A1



La présente invention a pour objet un traitement de surface d'une tôle d'acier galvanisée à chaud avant sa mise en peinture, afin d'améliorer son aspect après peinture.

5 On connaît deux types de procédés pour déposer une couche de zinc sur une tôle : par galvanisation à chaud ou au trempé dans un bain de zinc en fusion, et par électro-déposition au moyen d'une anode de zinc consommée, les ions zinc se déposant sur la tôle qui fait office de cathode.

10 Le dépôt de zinc a pour but initial de protéger la tôle contre la corrosion, en vue des nombreuses utilisations possibles de ces tôles, notamment dans les domaines de l'automobile, du bâtiment et de l'électro-ménager. La galvanisation à chaud ou au trempé permet l'obtention d'un revêtement de zinc de 10 à 20 μ m d'épaisseur tandis que l'électrodéposition aboutit à une couche de 8 à 10 μ m d'épaisseur, présentant un bel aspect de surface. En revanche, les revêtements de zinc obtenus par galvanisation présentent un fleurage et une rugosité supérieure aux revêtements obtenus par électrodéposition, qui nuisent à l'aspect de surface de la tôle après peinture.

20 La rugosité d'un revêtement obtenu par électrodéposition de zinc sur une tôle ayant une rugosité initiale de 1 à 2 μ m, n'est en pratique que très légèrement supérieure à celle-ci, par exemple de 0,3 μ m.

25 Finalement une fraction des tôles traitées par galvanisation à chaud doit être mise au rebut. Il est évidemment possible de n'utiliser que le procédé par électrodéposition, mais celui-ci est plus onéreux que la galvanisation à chaud.

30 L'invention a donc pour but d'améliorer l'aspect après peinture des tôles galvanisées à chaud. Une tôle

d'acier d'épaisseur égale à 0,7mm est revêtue de zinc par galvanisation à chaud afin d'obtenir un revêtement de zinc d'épaisseur égale à 10 μ m sur chacune de ses faces.

5 Conformément à l'invention, on dépose sous vide sur la tôle une couche mince de zinc, d'épaisseur inférieure ou égale à 1 μ m environ, et par exemple égale à 0,3 μ m.

10 Avantageusement ce dépôt de zinc est effectué par voie physique, notamment par évaporation sous vide de zinc par chauffage (ce procédé étant souvent appelé "PVD"-physical vapor deposition). Selon ce procédé, on fait évaporer du zinc contenu dans un creuset métallique ou
15 par bombardement électronique et par exemple par effet Joule dans un four à résistance dont la température du bain est comprise entre 400 et 600°C, de préférence comprise entre 500 et 550°C et par exemple égale à 525°C.

20 Le creuset est disposé en regard d'une des faces de la tôle d'acier galvanisée à chaud à revêtir, et la vapeur métallique ainsi créée se condense sur la paroi froide constituée par ladite tôle d'acier. Le temps d'exposition de la tôle d'acier à l'atmosphère gazeuse de zinc dépend évidemment de l'épaisseur du film souhaité.

25 On réalise ainsi un tel dépôt d'un film mince de zinc sur la surface d'une tôle d'acier galvanisée à chaud dans une enceinte sous vide dont l'atmosphère est à une pression comprise entre 10⁻⁴ et 10² Pa, de préférence comprise entre 10⁻³ et 1 Pa et par exemple égale à 10⁻¹ Pa, l'épaisseur du film mince de zinc étant supérieure ou
30 égale à 0,01 μ m.

Il est également possible d'effectuer le dépôt de zinc sous vide par un autre procédé comme par exemple par pulvérisation.

Le revêtement mince de zinc ainsi obtenu présente une épaisseur d'uniformité et de régularité satisfaisantes, recouvrant de manière homogène la surface de la tôle et permettant l'obtention d'un aspect plus esthétique après peinture, ce qui abaisse considérablement les mises au rebut.

Suivant une variante avantageuse du traitement de surface selon l'invention, préalablement au dépôt du film mince de zinc, on soumet la surface de la tôle d'acier galvanisée à chaud à revêtir à un prénettoyage par bombardement ionique de cette surface au moyen d'ions provenant d'au moins un gaz neutre (Ar, Xe, Kr), ou d'au moins un gaz réactif (O_2 , F, H_2 , N_2 , un hydrocarbure volatil) ou d'un mélange d'au moins un gaz neutre et d'au moins un gaz réactif dans l'enceinte sous vide.

Par exemple, un gaz neutre tel que de l'argon est ionisé par application d'un champ électrostatique sur le substrat polarisé constitué par la tôle d'acier galvanisée à chaud.

Cette insufflation de jets d'ions de gaz neutre sur la surface de la tôle provoque une désorption des molécules adsorbées et donc un décapage des oxydes, permettant de nettoyer avantageusement la surface de la tôle. Ce prétraitement ne doit pas être excessivement long et en général ne doit pas dépasser 3 minutes, afin de ne pas chauffer la tôle à une température supérieure à $200^\circ C$. A titre d'exemple numérique indicatif, l'énergie du faisceau d'ions de gaz neutre peut être comprise entre 200 et 2000 eV, de préférence entre 400 et 800 eV et par exemple égale à 400 eV. Les densités de courant ionique recueillies sont comprises entre 0,1 et 1mA/cm², et par exemple égales à 0,2mA/cm², et la dose d'ions lors du bombardement ionique ne dépasse pas 10^{18} ions/cm².

surface de la tôle à un bombardement ionique, à partir d'au moins un gaz neutre (Ar, Xe, Kr) ou d'au moins un gaz réactif (O_2 , F, H_2 , N_2 , C ayant pour origine un hydrocarbure volatil) ou d'un mélange contenant au moins un gaz neutre et au moins un gaz réactif. Ces gaz peuvent être différents de ceux utilisés pour la phase de prénettoyage ionique.

Les énergies et densités de courants ioniques pour cette phase sont du même ordre de grandeur que celles de la phase de prénettoyage ionique et sont par exemple respectivement égales à 400 eV et une densité de courant ionique de 0,2 mA/cm². Ce bombardement modifie la microstructure superficielle et affine la taille des grains obtenus, en provoquant également une densification de la couche de zinc déposée, laquelle ne présente pas de porosité.

Ce bombardement ionique peut être mis en oeuvre soit seul, soit en combinaison avec le prénettoyage ionique mentionné précédemment.

Les essais décrits ci-après vont illustrer les différentes propriétés des tôles galvanisées à chaud traitées selon l'invention et les avantages qui en découlent.

La figure 1 est un graphique représentant les résultats d'une analyse par spectrométrie à décharge lumineuse (SDL) pour un échantillon témoin d'une tôle galvanisée à chaud.

La figure 2 est un graphique analogue à la Fig.1, relatif à une tôle galvanisée à chaud et traitée conformément à l'invention.

La figure 3 est une mire transparente utilisée pour une mesure représentative de l'aspect de surface d'un échantillon de tôle traitée selon l'invention.

Essai 1

Cet essai a pour but de montrer l'adhérence d'une peinture sur des tôles d'acier galvanisées à chaud traitées selon l'invention après passage en milieu humide. Des échantillons de tôles d'acier de dimensions 100x200 mm et d'épaisseur 0,7mm sont revêtues d'une couche de zinc d'épaisseur égale à 10 μm par un procédé classique de galvanisation à chaud.

Ces échantillons sont numérotés de 1 à 4, l'échantillon 1 servant de témoin, et leur surface est soumise à un prénettoyage par bombardement ionique dans les conditions suivantes :

gaz : argon

énergie des ions 400 eV

densité de courant ionique 0,2 mA/cm²

On effectue ensuite sur les échantillons 2 à 4 prénettoyés un dépôt sous vide de zinc au moyen d'un canon à électrons, pour obtenir des films minces de zinc d'épaisseur respectivement égales à 0,3 μm , 0,6 μm et 1 μm .

Tous les échantillons sont alors phosphatés suivant une phosphatation tricationique (Zn, Mn, Ni) de type G958 et sont classiquement revêtus d'une peinture après avoir subi une cataphorèse de type PP G ED4 717/951, telle qu'utilisée pour les carrosseries de véhicules automobiles.

Le test d'adhérence humide consiste à immerger les échantillons 1 à 4 dans une cuve remplie d'eau à 40°C pendant 21 jours, puis à les laisser sécher à l'air libre pendant 24 heures et enfin à effectuer des incisions sur lesdits échantillons de manière à former un quadrillage au moyen d'un peigne à quadrillage conforme à la norme DIN 53151, les incisions atteignant l'acier des échantillons. Un ruban adhésif de type SCOTCH toilé de référence FIE 301

est appliqué sur la partie quadrillée de chaque échantillon puis est retiré.

5 Pour évaluer l'adhérence de la peinture, un système de cotation visuelle de 0 à 5 est utilisé, l'indice 5 caractérisant une très mauvaise adhérence de la peinture.

Les résultats obtenus pour les quatre échantillons sont alors consignés dans le tableau ci-dessous :

	Echantillons	1	2	3	4
10	épaisseur du film en μm	0	0,3	0,6	1
	cotation	1	1	0	1

15 Ainsi on peut constater que les films minces de zinc déposés sous vide, quelles que soient leurs épaisseurs, n'ont pas d'influence sur la tenue au test d'adhérence humide.

Essai 2

20 L'essai a également pour but de montrer l'adhérence d'une peinture sur des tôles d'acier galvanisées à chaud traitées selon l'invention.

25 Des échantillons de tôles d'acier numérotés de 1 à 3 sont préparés dans les mêmes conditions que dans l'essai précédent, l'échantillon 1 servant de témoin et les échantillons 2 et 3 comportant chacun un film mince de zinc d'épaisseur respectivement égale à 0,7 μm et 1 μm .

30 Ces échantillons 1 à 3 sont ensuite soumis à l'opération de mise en peinture décrite dans l'essai précédent, et l'on effectue sur lesdits échantillons peints un test dit de gravillonnage qui consiste à projeter une quantité définie de grenaille par exemple 100ml en deux passages sous une pression d'air de 2 bars sur ces

échantillons. Le test de gravillonnage donne lieu à une cotation allant de 1 à 9 et qui est représentative du degré d'écaillage de la peinture, la cotation 1 faisant référence à l'aspect le moins dégradé.

5 Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau suivant :

	Echantillons	1	2	3
	épaisseur du	0	0,7	1
	film en μm			
10	cotation	1	1	2

et montrent que le dépôt sous vide d'un film mince de zinc sur une tôle d'acier galvanisée à chaud n'a aucune influence sur le bon comportement d'une tôle d'acier galvanisée à chaud face au gravillonnage. .

15

Essai 3

Cet essai a été effectué sur des échantillons de tôles d'acier galvanisées à chaud identiques à ceux indiqués dans l'essai 1 et traités selon l'invention dans les mêmes conditions que précédemment.

20 L'essai a consisté à phosphater par une opération de phosphatation de type G 958 tricationique (Zn, Mn, Ni) les échantillons ainsi préparés puis à effectuer une analyse de type SDL et une observation au microscope électronique à balayage.

25 Les résultats de cet essai ont montré que le traitement de phosphatation s'applique aussi bien à une tôle d'acier galvanisée à chaud revêtue par dépôt sous vide d'un film mince de zinc, qu'à une simple tôle d'acier galvanisée à chaud.

30

En effet la Demanderesse a pu constater que les temps de phosphatation (26-27s) et les tailles de cristaux (environ 4 μm) sont identiques, le recouvrement du revête-

ment de zinc par les cristaux paraissant également similaire.

Essai 4

5 Cet essai consiste à effectuer une analyse SDL
(spectrométrie à décharge lumineuse) sur des échan-
tillons de tôles d'acier galvanisées à chaud préparés dans
les mêmes conditions que dans l'essai 1, mais n'ayant pas
subi les étapes de l'opération de mise en peinture. Les
10 analyses SDL d'un échantillon témoin et d'un échantillon
traité selon l'invention sont respectivement représentées
sur les Fig.1 et 2.

On distingue nettement le film de zinc sur la
Fig.2 et le pic d'aluminium à l'interface dudit film et du
15 revêtement de zinc déposé par galvanisation à chaud.

Ce pic d'aluminium est caractéristique de l'aluminium de peau présent à la surface d'une tôle d'acier galvanisée à chaud.

20 Cet essai montre que le zinc déposé sous vide
reste en surface et masque l'aluminium présent à la
surface du revêtement de zinc déposé par galvanisation à
chaud.

Essai 5

25 Le but de cet essai est de montrer l'amélioration
de l'aspect des tôles d'acier galvanisées à chaud traitées
selon l'invention après leur mise en peinture, par rapport
à l'aspect de simples tôles d'acier galvanisées à chaud et
peintes.

30 Des échantillons de tôles d'acier de dimensions
1100x200 mm et d'épaisseur égale à 0,7mm sont revêtus
d'une couche de zinc d'épaisseur égale à 10µm par un
procédé classique de galvanisation à chaud. Ces échan-

tillons sont numérotés de 1 à 4, l'échantillon 1 servant de témoin, et leur surface est soumise à un prénettoyage par bombardement ionique dans les conditions suivantes :

gaz : argon

5 énergie des ions 400 eV

densité de courant ionique 0,2 mA/cm²

On effectue ensuite sur les échantillons 2 à 4 prénettoyés un dépôt sous vide au moyen d'un canon à électrons pour obtenir des films minces de zinc d'épaisseurs
10 respectivement égales à 0,3 µm, 0,7 µm et 1 µm.

Tous les échantillons sont alors phosphatés suivant une phosphatation tricationique (Zn, Mn, Ni) de type G958, et sont classiquement revêtus d'une peinture après avoir subi une cataphorèse de type PPGED4 717/958
15 telle qu'utilisée pour les carrosseries de véhicules automobiles.

L'essai pratiqué sur les échantillons 1 à 4 consiste à mesurer leur DOI (distinctness of image) qui révèle l'aptitude d'une surface à réfléchir des images
20 plus ou moins nettes, la mesure du DOI prenant en compte la tension et le brillant du film de peinture.

Pour effectuer la mesure du DOI des surfaces peintes des échantillons 1 à 4, on utilise un appareil commercialisé par la société CHIMILAB ESSOR et comportant
25 une mire transparente telle que celle de la Fig.3, sur laquelle sont dessinés des anneaux ouverts répartis en plusieurs zones juxtaposées, la première de ces zones étant occupée par des anneaux identiques de diamètre élevé et une cotation de 10 figurant au dessus de cette zone.

30 De proche en proche, les zones suivantes sont occupées par des anneaux identiques dans chaque zone considérée et dont le diamètre décroît d'une zone à l'autre, à chacune de ces zones correspondant une cotation

de plus en plus élevée qui va, par saut de 10 jusqu'à la cotation de 100.

Ainsi, pour chaque échantillon, on projette l'image de la mire sur l'une des faces de celui-ci à l'aide d'une lumière, et l'opérateur qui effectue l'essai attribue une cotation correspondant au plus petit anneau parfaitement visible lorsqu'il observe la surface peinte sous un angle d'incidence de 30°.

Les résultats de cet essai figurent dans le tableau ci-après :

échantillons	1	2	3	4
épaisseur du film	0	0,3	0,7	1
en μm				
DOI	85	100	100	90

Ces résultats sont très significatifs puisqu'ils montrent que le traitement de surface selon l'invention de tôles d'acier galvanisées à chaud améliore très nettement l'aspect de ces tôles après leur mise en peinture.

Le traitement de surface selon l'invention est simple et économique, et respecte de plus l'environnement. Il permet d'obtenir, sans frais supplémentaires élevés, une qualité de surface après peinture des tôles galvanisées à chaud équivalente à celle des tôles revêtues de zinc par électrodéposition.

REVENDECATIONS

- 5 1. Traitement de surface d'une tôle d'acier galvanisée à chaud, caractérisé en ce que l'on dépose sous vide sur au moins une face de la tôle d'acier un film mince de zinc, d'épaisseur inférieure ou égale à 1µm environ.
2. Traitement de surface selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt sous vide est effectué par voie chimique.
- 10 3. Traitement de surface selon la revendication 2, caractérisé en ce que le dépôt sous vide est effectué par voie physique.
- 15 4. Traitement de surface selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dépôt sous vide est effectué par pulvérisation.
5. Traitement de surface selon la revendication 3, caractérisé en ce que le dépôt sous vide est effectué par évaporation de zinc.
- 20 6. Traitement de surface selon la revendication 5, caractérisé en ce que l'on fait évaporer le zinc sous une pression comprise entre 10^{-4} et 10^2 Pa et de préférence comprise entre 10^{-3} et 1 Pa.
- 25 7. Traitement de surface selon l'une des revendications 5 ou 6, caractérisé en ce que l'évaporation de zinc est provoquée par chauffage par effet Joule, par induction ou par bombardement électronique.
- 30 8. Traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que préalablement au dépôt de zinc sous vide on soumet la face de la tôle d'acier à un bombardement ionique dans un gaz ou un mélange gazeux formé par au moins un gaz neutre et/ou au moins un gaz réactif.
9. Traitement de surface selon la revendication 8,

caractérisé en ce que la dose d'ions lors du bombardement ionique ne dépasse pas 10^{18} ions/cm².

5 10. Traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que simultanément au dépôt de zinc sous vide on procède à un bombardement ionique de la face de la pièce métallique dans un gaz ou un mélange gazeux contenant au moins un gaz neutre et/ou au moins un gaz réactif.

10 11. Traitement de surface selon la revendication 8 ou 10, caractérisé en ce que le gaz neutre est choisi parmi le groupe (Ar, Xe, Kr).

15 12. Traitement de surface selon la revendication 8 ou 10, caractérisé en ce que le gaz réactif est choisi parmi le groupe (O₂, F, C, H₂, N₂), le C étant issu d'un hydrocarbure volatil.

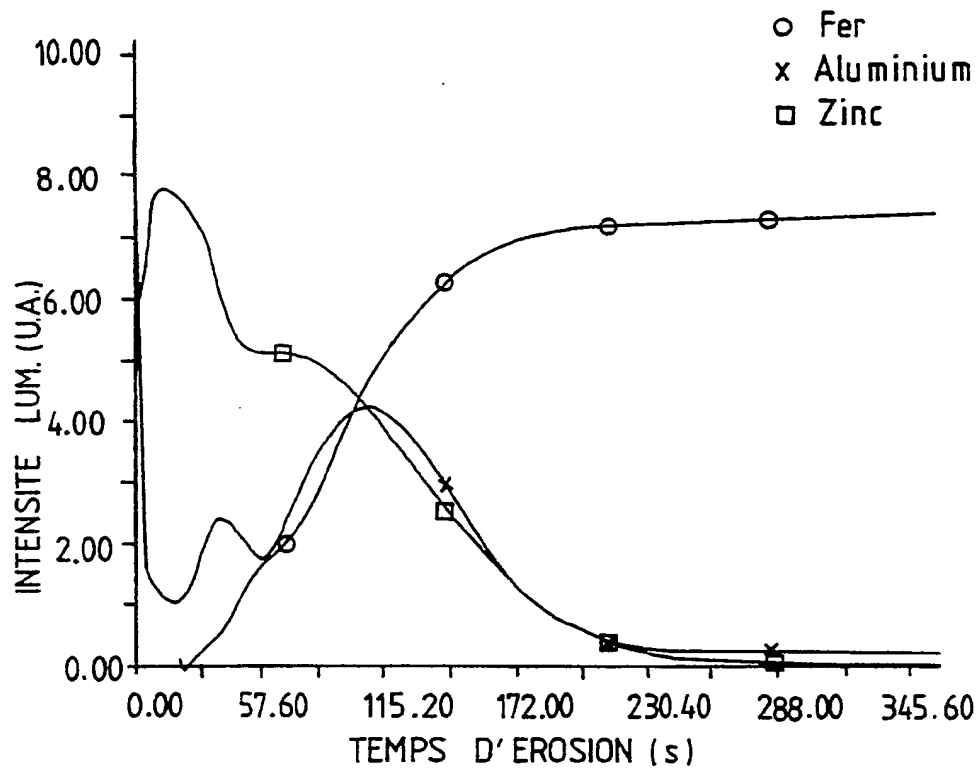
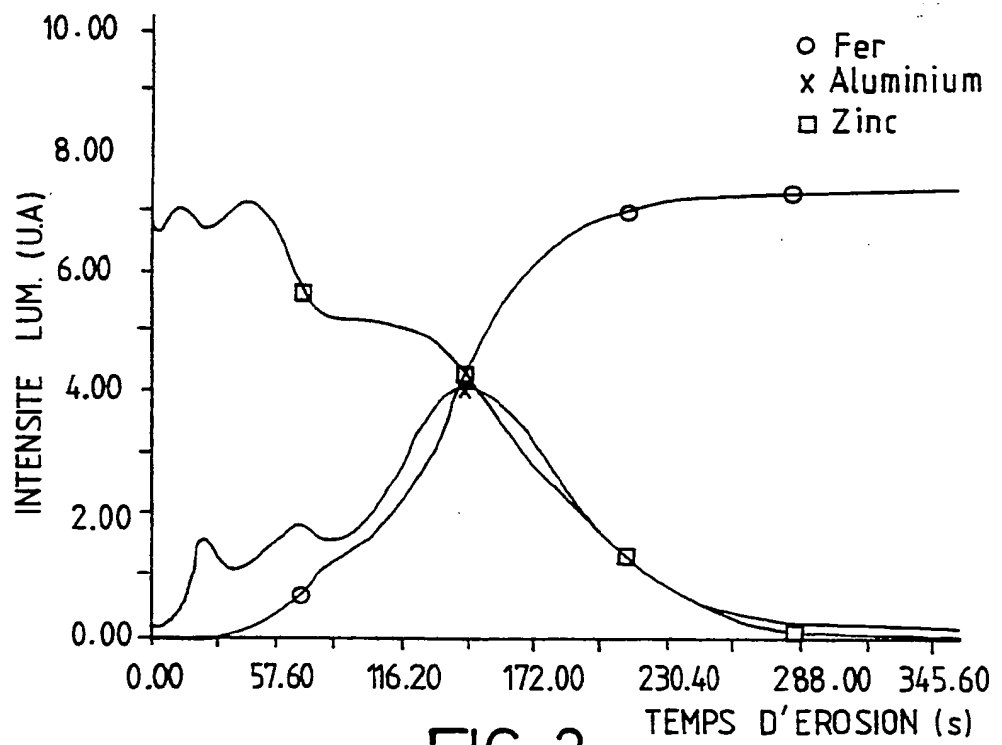
13. Traitement de surface selon la revendication 8 ou 10, caractérisé en ce que l'énergie des ions est comprise entre 200 et 2000 eV et de préférence comprise entre 400 et 800 eV.

20 14. Traitement de surface selon la revendication 8 ou 10, caractérisé en ce que la densité de courant ionique est comprise entre 0,1 et 5 mA/cm².

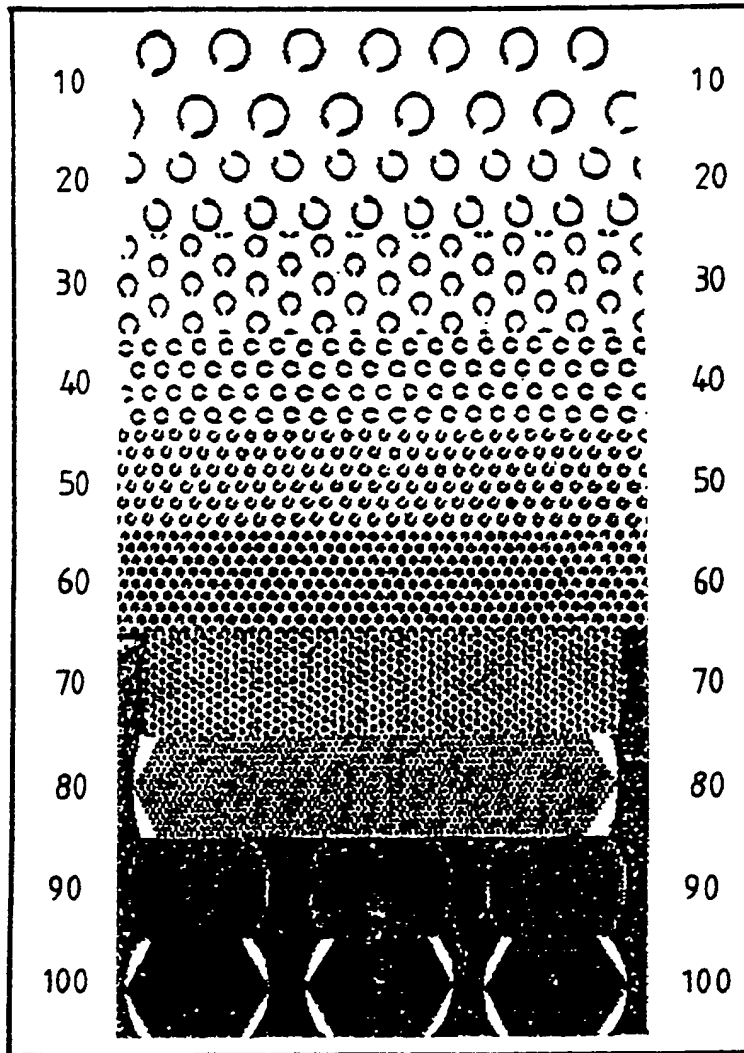
25 15. Tôle d'acier galvanisée à chaud obtenue par le traitement de surface selon l'une des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que ladite tôle comporte sur au moins une face un film mince de zinc d'épaisseur au plus égale à 1 µm.

30 16. Tôle d'acier selon la revendication 15, caractérisée en ce que l'épaisseur du film mince de zinc est supérieure ou égale à 0,01 µm.

1/2

FIG.1FIG.2

2/2

FIG. 3

BEST AVAILABLE COPY

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheFA 490946
FR 9309244

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	EP-A-0 269 144 (N.V.BEKAERT S.A)	1,3,4,8, 15,16
Y	* colonne 3, ligne 31 - ligne 37 *	2,5-7,10
A	* colonne 6, ligne 37 - ligne 45 *	9-14
Y	EP-A-0 047 987 (NIPPON STEEL CORP.)	5,7
A	* revendication 7 *	1-4,6, 8-16
Y	US-A-3 278 331 (K.C. TAYLOR ET AL)	6,7
A	* revendication 1 *	1-5,8-16
Y	FR-A-2 314 263 (AGENCE NATIONALE DE VALORISATION DE LA RECHERCHE)	2
A	* page 2, ligne 16 - ligne 30 *	1,3-16
Y	EP-A-0 418 905 (DORNIER LUFTFAHRT GMBH)	10
A	* revendications 1,10 *	1-9, 11-16
A	US-A-4 992 298 (A.H. DEUTCHMAN ET AL)	8,11,13, 14
	* colonne 3, ligne 22 - ligne 35 *	
A	THIN SOLID FILMS vol. 51, no. 2, Juin 1978, LAUSANNE CH pages 189 - 196 S. SCHILLER ET AL 'PRETREATMENT OF METALLIC SUBSTRATES WITH THE PLASMATRON' * page 190, ligne 27 - page 192, ligne 7 *	8-14
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
15 Avril 1994		Ekhult, H
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

EPO FORM 130 (01.82) (P4/C13)

BEST AVAILABLE COPY